

氏名	岡本 拓巳
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第5413号
学位授与の日付	平成28年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科化学生命工学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	気相浮遊物質に対し反応性を示す触媒/センサ用複合材料のマクロサイズでの構造制御
論文審査委員	准教授 狩野 旬 教授 藤井 達生 教授 岸本 昭

学位論文内容の要旨

環境に対する意識の高まりに対し、自動車から排出される有害な物質に対する対策は自動車産業にとって最優先で取り組むべきことのひとつである。「浮遊物質に対し反応性の高い材料」を創出することが出来れば、その反応性に基づいた様々な対策を打つことが可能となる。そのため、上記材料創出は最も必要な技術である。反応性向上に対して様々な方針があるが、本研究においては、浮遊物質との接触性向上にむけマクロサイズでの細孔制御に焦点を当てた。気相物質が反応性物質と接触する頻度は、物質中への物質拡散係数と表面への接触確率に依存し、両特性のバランスのとれた数 10nm~数 100nm 程度のマクロ細孔を形成することが浮遊物質、特に自動車排ガスに含まれる NO_x や粒子性物質 (PM) に対し効果があるためである。そこで本研究では「マクロ孔形成技術」、及び「触媒ナノ粒子のマクロ孔への導入技術」の構築を念頭に置きながら3つの材料創出に取り組んだ。

第1章、第2章では地球上で最も豊富に存在する生物由来の資源であるセルロースのナノロッドを用いて、「光触媒を含有したマクロ螺旋細孔フィルムの作製」、「ガスに対してその構造を変化させるマクロサイズの3次元網目構造を有するハイドロゲルの作製」に取り組み、第3章では地殻中に存在する元素のうち4番目に多いFeの触媒特性に着目し、「数100nmサイズの担体へのナノサイズFe酸化物の担持によるFe酸化物の価数制御」に取り組んだ。

ナノ材料の界面の化学状態とその形状に基づき、ナノ材料同士の集積状態を制御しながら複合化を行うことにより、特殊なマクロ孔を実現させることに成功し、マクロ孔形状に由来する光触媒特性の向上(第1章)や、ガスに対して3次元網目構造を可逆的に変化させ、光学特性を変化させるハイドロゲルの創出(第2章)、担体との相互作用に基づいたFe酸化物の酸化/還元反応の促進(第3章)など、従来にはなかった新たな特性を発現させることに成功した。これらの結果は、マクロ孔制御という視点での構造制御が気相浮遊物に対する反応性に対し大きな影響を与えることを示すとともに、本研究で創出した材料が排ガス中のNO_xやPMなどの有害物質に対する高性能な触媒やセンサの実現に繋がる可能性を示している。

材料から製品化に向けての道中には、初期の特性だけでなく、耐久性、特性安定性、再現性、製造コスト等様々な課題がある。特に、マクロな構造の制御精度は、製造プロセスに依存するところが多く、製品化に当たっては材料の再現性に関して困難を有する可能性が高い。そのため、本研究で取り組んだマクロ孔制御技術を利用し創出した材料を真に使えるものとするためには、実験室レベルでの材料作製技術の構築だけでなく、大量合成する際の精度のよい製造プロセス開発も同時に進めていく必要がある。今後、得られた技術の製造プロセスへの適応を進めることで、気相に浮遊する有害物質に対する高性能な触媒やセンサの製品化を実現できるだろう。

論文審査結果の要旨

本学位論文では、反応性分子ガスと積極的に界面を形成させ、より多くかつより高い活性サイトを形成させた無機化合物構造体の合成と、その活性サイトの電子状態解明に取り組んでいる。自動車部品業界に身を置いている著者ならではの研究テーマを決定している。

まず自動車室内の快適性向上を目指した空気浄化触媒、有害ガスセンサ材料の新規提案として、マクロ孔を有した無機材料の研究を行った。本研究では、ナノロッド状セルロース（ナノクリスタルセルロース、以下NCC）の自己組織的積層現象を利用し、酸化チタン前駆体をNCCの螺旋構造に取り込んだ後NCCを除去してやることで、3次元的にマクロ孔が螺旋堆積した酸化チタンマクロ孔構造体の合成をすることに成功した。この構造体には流体との高頻度な接触性があることが、光触媒特性評価実験より明らかになった。またNCC単体が3次元網目的に架橋したハイドロゲルの合成にも成功している。ガス導入により、ハイドロゲルのpHが9.8以上になると3次元網目構造が崩壊し、NCCの選択的配向性が失われることで複屈折性が変化する挙動を発見した。つまりハイドロゲルのpH値変化による高感度な酸性/塩基性ガスの検出を目的とした、車載搭載用センサの候補材料を提案することができた。

続いて活性サイトの電子状態解明を目指し、金属-強誘電体接合系のメスバウアー分光を行い、担持鉄ナノ粒子の価数変化を直接観測した。強誘電体が常誘電相になる温度領域で、鉄酸化物ナノ粒子の価数が通常の熱平衡状態とは逆の酸化状態を示すことがわかった。金属と強誘電体間で電子と酸素の授受が強誘電体の分極揺らぎにより制御可能であることを示唆している。活性サイトである金属の電子状態は、接合する担体のバンド構造、金属-担体間の電子消費を考慮することで定性的に理解することが可能となった。

これらを要するに、マクロ孔と電子授受を制御した構造体が、自動車室内という特殊環境下においても空気浄化作用に大きく貢献できることを示した。

よって、学位論文としての価値があるものとして認める。